

T 1/7/

1/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009861624 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1994-141483/199417

**Optical disc having high impact resistance etc. - has bonding portions of spaces fixed with a photo-curing adhesive comprising a polyurethane polyacrylate photo-curing oligomer(s), monofunctional polyacrylate photo-curing monomer(s), etc.**

Patent Assignee: TOKYO THREE BOND CO LTD (TOKT )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6089462	A	19940329	JP 92262731	A	19920907	199417 B

Priority Applications (No Type Date): JP 92262731 A 19920907

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6089462	A	7	G11B-007/24	

Abstract (Basic): JP 6089462 A

In a sandwich type optical disc consisting of two transparent boards having an information recording layer and bonded together through inner and outer peripherals pacers with the recording layer sides opposed to each other, the bonding portions of the spacers are fixed with a photo-curing adhesive comprising (A) a urethane acrylate photo-curing oligomer(s) having a polyether bond(s) in the main chain of a molecular wt. of at least 300, (B) a monofunctional acrylate photo-curing monomer(s) having at least one polymerisable ethylenic double bond and a molecular wt. of at least 300 and (C) a photopolymerisation initiator(s).

(C) itself is pref. a polymerisable reactive photo polymerisation initiator(s) or its polymer. The polyol component of the urethane acrylate is e.g. polyethylene glycol or bisphenol.

USE/ADVANTAGE - The disc has high impact resistance without adverse effects of photo-curing adhesives upon the recording layer. The adhesive adheres in a very short time without heating. The use of the urethane acrylate gives a flexible adhesion layer, preventing deformation of the disc board.

Dwg.1/2

Derwent Class: A89; G06; L03; T03; W04

International Patent Class (Main): G11B-007/24

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-89462

(43) 公開日 平成6年(1994)3月29日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

G 1 1 B 7/24

識別記号

庁内整理番号

5 5 1 K 7215-5D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平4-262731

(22) 出願日 平成4年(1992)9月7日

(71) 出願人 000132404

株式会社スリーボンド

東京都八王子市狭間町1456番地

(72) 発明者 日比野 哲

東京都八王子市狭間町1456 株式会社スリ

ーボンド内

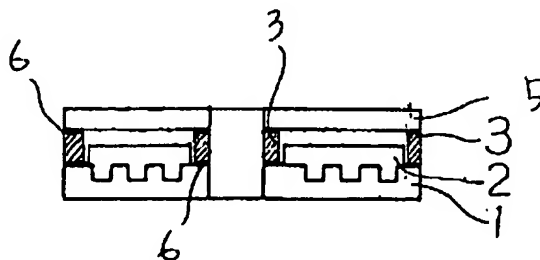
(74) 代理人 弁理士 田中 昭雄

(54) 【発明の名称】 光ディスク

(57) 【要約】

【構成】透明基板1上に情報記録層2を形成し、その面を他の基板5と相対向させ、スペーサー3を介して接合させてなるサンドイッチ構造の光ディスクにおいて、前記スペーサーの接合部を、分子量が300以上の主鎖にポリエーテル結合を有するウレタンアクリレート光硬化性オリゴマー、重合可能なエチレン性二重結合を分子内に少なくとも1つ以上有する分子量が300以上の単官能のアクリレート光硬化性モノマー、光重合開始剤を含む光硬化性接着剤6で固定した光ディスク。

【効果】耐衝撃性に優れ、かつ光硬化性接着剤が情報記録層に対して悪影響を与えず、また接着剤の硬化に加熱せず、極めて短時間に行なうことができ、更に、硬化した接着層は柔軟性に富み、ディスク基板に変形を与えない。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1つの透明基板上に情報記録層を形成し、その面を他の基板と相対向させ、内周スペーサー及び外周スペーサーを介して接合されているサンドイッチ構造の光ディスクにおいて、前記スペーサーの接合部を下記の組成からなる光硬化性接着剤で固定することを特徴とするサンドイッチ構造の光ディスク。

(A) 分子量が300 以上の主鎖にポリエーテル結合を有するウレタンアクリレート光硬化性オリゴマー

(B) 重合可能なエチレン性二重結合を分子内に少なくとも1つ以上有する分子量が300 以上の単官能のアクリレート光硬化性モノマー

(C) 光重合開始剤

【請求項2】 光重合開始剤が自らも重合可能な反応性光重合開始剤、またはその重合物である光硬化性接着剤を用いる特許請求の範囲第1項記載の光ディスク。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、文書ファイル、画像ファイル、コンピュータメモリ等として使用される光ディスクに関し、更に詳しくは所定組成の光硬化性接着剤でスペーサーの接合部を固定するエアサンドイッチ構造を有する光ディスクに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、取り扱われる情報量の急激な増加に伴い、情報処理技術も急激な発展を遂げているが、これらの大量の情報の処理及び蓄積の手段として光ディスクが注目されている。

【0003】このような目的に使用される光ディスクの構造は、(1) 単板タイプ、(2) 少なくとも1枚の基板上に情報記録層が形成されたディスク状基板をスペーサーを介して対向させ接着したエアサンドイッチタイプ、(3) 少なくとも1枚の基板上に情報記録層を形成されたディスク状基板を直接貼り合わせた密着貼り合わせタイプの3つの型の大別することができる。

【0004】この中で、(2) (3) タイプのものが基板のそりやうねりなどの動きを緩和し、また情報記録層の保護という点から有利であり、(2) は主として追記型ディスクとして、(3) は書き換え可能型ディスクとしてそれぞれ用いられている。

【0005】追記型ディスクは主として、図1に示すようにトラッキングのための案内溝を形成した透明基板1上に情報記録層2を形成し、スペーサー3を介して空隙4を設け、保護板5を対向して設けた構造となっている。

【0006】或は図2に示すようにその上面に情報記録層2を形成した透明基板1を2枚設け、スペーサー3を介して空隙4を設け、上記2枚の透明基板1、1をそれぞれ情報記録層2、2を対向させて設けた構造となっている。

2

【0007】ここで、記録材料としては、Te系の化合物や酸化物、有機色素等が開発されており、また光ディスク用基板材料としてはガラス、ポリカーボネートやアクリル樹脂などの熱可塑性プラスチック、エポキシ樹脂などの熱硬化性プラスチックなどが開発されている。

【0008】このようなエアサンドイッチ構造を有する光ディスクにおいて、基板1或は保護板5とスペーサー3との接合が不可欠である。

【0009】特開昭64-67738号公報には予めスペーサーの役割を果たす突起を基板の成形時に加工する提案がなされているが、コストや生産性などの問題があり、このような加工は事実上困難である。

【0010】したがって、基板1或は保護板5とスペーサー3との接合にはゴム、エラストマー類を溶剤に溶解した接着剤、エポキシ系接着剤、ホットメルト系接着剤等の接着剤6が使用されている。

【0011】しかし、ゴム、エラストマー類を溶剤に溶解した接着剤の場合、硬化に時間が掛かり、残存溶剤が情報記録層に影響を及ぼす等の問題がある。

【0012】エポキシ系接着剤においては、1液タイプの場合粘度が高いものが多く、無色透明の外観を得るのが困難であり、2液タイプの場合は計量・混合など煩わしい操作が必要となり、室温硬化タイプの場合は硬化に時間が掛かり、更に加熱硬化タイプの場合は熱により基板に歪が発生するため使用温度に制限がある等の問題がある。

【0013】ホットメルト系接着剤の場合には、硬化は速いが、接着剤を熔融状態で使用するために熔融状態の接着剤の熱によりディスクが変形、反りなどの熱歪が発生し易く、更に熔融粘度が高いために、薄膜で均一に、しかもスペーサーの面積だけに塗布するのが困難であり、またそのために高価な塗布機を必要とするなどの問題点がある。

【0014】これに対して、基板或は保護板とスペーサーとの接合に、一液性、無溶剤、速硬化という特徴を有する光硬化性樹脂を使用する提案が多数なされている(特開昭61-165842号、同62-185264号、同60-185234号、同61-142545号、同61-165840号、同61-190736号、同62-6449号公報など)。

40 【0015】

【発明が解決しようとする問題点】この光硬化性樹脂の種類としては、大別してアクリレート系樹脂に代表されるラジカル重合型の樹脂、エポキシ樹脂に代表されるカチオン重合型の樹脂に分けられ、一方エアサンドイッチ構造を有するディスクはその構造上、接着面積が密着型に比べて非常に小さく、落下時の耐衝撃性に劣るため、用いる接着剤には柔軟性、可撓性が要求されるが、このため上述の特開昭61-165842号、同62-185264号公報に開示されているような硬化物が剛直なものはエアサンドイッチ構造を有するディスク用の接着剤としては適当で

50

ない。

【0016】上述の特開昭60-185234号、同61-142545号、同61-165840号、同61-190736号、同62-6449号公報にはウレタンアクリレートを用いた提案があるが、このうち剛直なウレタンアクリレートを使用する場合には上記同様な問題が起こる。

【0017】上記公報中には硬化速度を速めるために、多官能アクリレートモノマーやテトラヒドロフルフリルアクリレートを添加したり、使用前に加熱処理を行なっているが、多官能モノマーの添加は確かに硬化速度向上に寄与するが、反面硬化収縮の増大を招き、エアサンドイッチ構造のような特殊な接合部においては接着力向上には寄与し難い。

【0018】また、テトラヒドロフルフリルアクリレートの添加は空乾性向上に寄与するが、その反面皮膚刺激性が非常に高く、またポリカーボネートやアクリル樹脂などの熱可塑性基板材料を侵すという欠点があり、使用前に加熱する方法にあっては加熱処理が非常に煩わしい等の難点がある。

【0019】更に、従来の提案による光硬化性樹脂では、上述の接着力、耐衝撃性といった問題の他に、情報記録層に対する書き込み或は読み取り不良といった問題点がある。

【0020】この情報記録層に対する影響の原因は、スベーパーで封止した内部の樹脂表面が光の照射不足や酸素の存在により硬化不足となり、このため残された未反応の低分子量モノマーが保存時或はドライブ時の熱によりディスク空隙部に揮散して情報記録層に悪影響を及ぼすのである。

【0021】この発明は上述の従来の諸問題に鑑み、接着力及び耐衝撃性に優れ、しかも情報記録層に悪影響を与えない光硬化性樹脂及びこれを用いたエアサンドイッチ構造を有する光ディスクを提供することを目的とするものである。

【0022】そこで、上記問題を解決するために鋭意研究の結果、光硬化性接着剤の組成として分子量300以上の化合物を用いると、完全硬化状態では勿論のこと、たとえ未硬化成分が残っても情報記録層に悪影響を与えず、したがって信頼性の高い光ディスク基板が得られることを見出した。

【0023】

【問題点を解決するための手段】この発明は、上記知見に基づいて、少なくとも1つの透明基板上に情報記録層を形成し、その面を他の基板と相対向させ、内周スベーパー及び外周スベーパーを介して接合されているサンドイッチ構造の光ディスクにおいて、前記スベーパーの接合部を下記の組成からなる光硬化性接着剤で固定するサンドイッチ構造の光ディスクを提案するものである。

【0024】(A) 分子量が300以上の主鎖にポリエーテル結合を有するウレタンアクリレート光硬化性オリゴ

マー

(B) 重合可能なエチレン性二重結合を分子内に少なくとも1つ以上有する分子量が300以上の単官能のアクリレート光硬化性モノマー

(C) 光重合開始剤

【0025】この発明で用いる主鎖がポリエーテルのウレタンアクリレートにおいて、その分子量を300以上とした理由は、分子量が300以上であれば仮に硬化不十分で光ディスクの空隙部に未硬化物が残った場合にも熱などの外部要因があってもこの未硬化物は揮散し難く、また一部が揮散しても情報記録層に悪影響を与えないためである。

【0026】また、この発明において主鎖にポリエーテル結合を有するウレタンアクリレート光硬化性オリゴマーを使用する理由は、上記のようにエアサンドイッチ構造では接着面積が小さいため、落下等の衝撃に弱く、したがって用いる接着剤にも柔軟性、可撓性が要求されるが、種々のウレタンアクリレートの中でも主鎖のヒドロキシ化合物にポリエーテルポリオールを用いたポリエーテル系ウレタンアクリレートがこの要求に最も適合するからである。

【0027】このポリエーテル系ウレタンアクリレートにおけるポリオール成分としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールをポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどで変性したものなどを挙げることができる。

【0028】また、オリゴマーの光反応基はアクリレートが好ましい。これはオリゴマーの分子量が大きくなると反応基密度が減少し、架橋密度が下がるため、硬化速度が減少したり、空気中の酸素により硬化阻害を受け易くなるが、これを防ぐためである。即ち、オリゴマーの光反応基がメタアクリレートであると、上記のようにスベーパーで封止された内部の樹脂表面が、空気中の酸素による硬化阻害のために、未反応の低分子量モノマーが保存時或はドライブ時の熱でディスク空隙部に揮散して、情報記録層に悪影響を及ぼすからである。

【0029】また、この発明に用いる重合可能なエチレン性二重結合を分子内に少なくとも1つ以上有する光硬化性モノマーは上記オリゴマーと同様な理由及皮膚刺激性が小さくなることから分子量が300以上のものを使用する。

【0030】この光硬化性モノマーとしては好ましくは単官能アクリレートを用いる。ここで、単官能である理由は硬化物に柔軟性、可撓性を付与するためであり、またアクリレートである理由は上記オリゴマーで述べたのと同様である。

【0031】この分子量が300以上の単官能アクリレートモノマーとして、具体的には例えば脂環式変性ネオオ

ンチルグリコールアクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシジエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシトリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシテトラエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシプロピルアクリレート、ノニルフェノキシジプロピレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシトリプロピレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシテトラプロピレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、フェノキシテトラエチレングリコールアクリレート、フェノキシペンタエチレングリコールアクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、フェノキシテトラプロピレングリコールアクリレート、フェノキシペンタプロピレングリコールアクリレート、フェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、メトキシペンタエチレングリコールアクリレート、メトキシヘキサエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシテトラプロピレングリコールアクリレート、メトキシペンタプロピレングリコールアクリレート、メトキシポリプロピレングリコールアクリレート、ヘキサエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、テトラプロピレングリコールモノアクリレート、ペンタポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ステアリルアクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリルアクリレートなどが挙げられ、これらのモノマー類の1種または2種以上を樹脂組成物に供する。

【0032】この発明の接着剤組成物には光重合開始剤が添加される。光重合開始剤として具体的には、例えばベンゾフェノン、アセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ミヒラーズケトン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、テトラメチルチウラムフルフィド、チオキサントン、クロロトオキサントン、ジメチルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタール、メチルベンゾインフォーマート、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等を挙げることができ、これらの光重合開始剤の1種または2種以上を樹脂組成物に供する。

【0033】なお、この光重合開始剤には必要に応じて増感剤を併用することができる。

【0034】光重合開始剤の添加量は従来の光硬化性樹脂に添加される量でかまわないが、必要以上に添加すると硬化後に未反応物或は光分解生成物がディスク空隙部

に揮散し、情報記録層に悪影響を与えるので、樹脂組成物100重量部に対して光重合開始剤0.05重量部～20重量部、好ましくは0.5重量部～10重量部の範囲で添加する。

【0035】ここで、光重合開始剤として自らも重合可能な反応性光重合開始剤及び/又はその重合物を用いることにより、この発明における光硬化性樹脂組成物から揮散する、光重合開始剤及びその光分解生成物に起因するガス成分を抑制することができる。

【0036】このような自己重合型光重合開始剤としては、例えば特開昭63-57038号公報や特開平2-292307号公報に例示されているものの他、市販品としてはDarocure ZLI3331(MERCK社製)やEsacure KIP(Fratelli Iamberti s.p.a 社製)などが容易に入手できる。

【0037】なお、この発明の光硬化性樹脂組成物には、保存性向上のためにヒドロキノンモノメチルエーテル、ベンゾキノン、2,6-ジtert-ブチル-p-クレゾール、カテコールなどのような重合禁止剤や、その他のレベリング剤、消泡剤、着色剤、充填材、密着付与剤、シランカップリング剤などのような公知の添加剤を加えることも何等制限されない。

【0038】また、必要に応じてこの発明の光硬化性樹脂組成物の特性を変えない範囲で、熱可塑性樹脂やゴムなどの樹脂成分を加えることもできる。

【0039】

【実施例】以下、この発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、ここに述べる実施例はこの発明の一例を示すものであり、この発明は勿論これに限定されるものではない。

【0040】実施例1

攪拌機、温度計、乾燥用管、窒素導入管を備えた500ccの四口セパラブルフラスコに、分子量500のポリエチレングリコール変性ピフェノールA85g(0.17モル)、ヘキサメチレンジイソシアネート33.6g(0.2モル)、フェノキシテトラエチレングリコールアクリレート90g、ヒンダーフェノール系老化防止剤0.5g、含硫黄老化防止剤0.5g、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.03gを装入し、窒素ガスを吹き込みながら、一様な溶液となったところでジブチル錫ジラウレート0.02gを添加し、80℃で3時間攪拌した。次いで、2-ヒドロキシエチルアクリレート7g(0.06モル)を加え、赤外スペクトル分析により測定されるイソシアネートの吸収の消失するまで、80℃にて3時間攪拌して、ウレタンアクリレート溶液を得た。

【0041】次いでこのウレタンアクリレート溶液100gにフェノキシテトラエチレングリコールアクリレート150g、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン5gを加え均質になるまで攪拌し、光硬化性樹脂組成物を得た。

【0042】次いで、射出成型により案内溝を設けた円

7

盤状ポリカーボネート基板（外径：130mm、内径15mm、厚さ1.2mm）の案内溝面に、シアニン系色素の溶液をスピンド法により塗布した後、乾燥させて情報記録層を形成した。その後、上記で得られた光硬化性樹脂をこのディスクの内周部と外周部に塗布し、スパーサーを介して圧着した。これを圧着状態のまま高圧水銀灯にて2000mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し接着剤を硬化させて光ディスクを作製した。

#### 【0043】実施例2

攪拌機、温度計、乾燥用管、窒素導入管を備えた500ccの四口セパラブルフラスコに、分子量3000のポリプロピレングリコール270g(0.09モル)、イソホロンジイソシアネート26.7g(0.12モル)、ヒンダーフェノール系老化防止剤0.5g、含硫黄老化防止剤0.5g、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.05gを装入し、窒素ガスを吹き込みながら、一様な溶液となったところでジブチル錫ジラウレート0.02gを添加し、80℃で3時間攪拌した。次いで、2-ヒドロキシエチルアクリレート7.5g(0.065モル)を加え、赤外スペクトル分析により測定されるイソシアネートの吸収の消失するまで、80℃にて3時間攪拌して、ウレタンアクリレート溶液を得た。

【0044】次いでこのウレタンアクリレート溶液100gにノニルフェノキシエチルアクリレート150g、光重合開始剤としてDarocure ZLI 3331 5gを加え均質になるまで攪拌し、光硬化性樹脂組成物を得た。次いで、実施例1

8

と同様にして光ディスクを得た。

【0045】比較例1（光硬化性オリゴマーがポリエーテル系ウレタンアクリレートでない場合）

光硬化性オリゴマーとしてビスフェノールA変性エポキシ樹脂のアクリレート(DICLITE UE-8200 大日本インキ化学工業製) 100gにフェノキシテトラエチレングリコールアクリレート150g、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 5gを加え均質になるまで攪拌し、光硬化性樹脂組成物を得た。

【0046】比較例2（光硬化性モノマーの分子量が300未満の場合）

光硬化性モノマーとしてフェノキシエチルアクリレートを用いること以外は実施例1と同様な方法で光硬化性樹脂組成物及び光ディスクを得た。

【0047】比較例3（光硬化性モノマーが多官能モノマーの場合）

光硬化性モノマーとしてテトラエチレングリコールジアクリレートを用いること以外は実施例1と同様な方法で光硬化性樹脂組成物及び光ディスクを得た。

【0048】上記実施例1、2及び比較例1～3で得られた光硬化性樹脂の特性及びこのようにして作製して得られた光ディスクの性能試験を行ない、その結果を下記表1に示す。

【0049】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
樹脂特性	外観	淡黄色透明液体	無色透明液体	淡黄色透明液体	無色透明液体	淡黄色透明液体
	粘度	4000	3300	5000	1700	2000
	硬度	A 40	A 25	D 85	A 35	D 70
	伸び率	280	300	5	250	120
	PC/PC 剪断接着力	50	45	70	45	65
ディスク特性	耐衝撃性	変化無し	変化無し	剥離	変化無し	剥離
	冷熱サイクル後のディスク外観	変化無し	変化無し	剥離	情報記録層溶出あり	一部剥離
	耐湿性試験後外観	変化無し	変化無し	変化無し	情報記録層溶出あり	変化無し

## 【0050】表1中の樹脂特性

外観・・・・・・目視

粘度・・・・・・25℃にて測定、単位：cP

硬度・・・・・・25℃にて測定、ショア硬度

伸び率・・・・・・JIS2号ダンベル型で打ち抜いたものを測定、単位：%

PC/PC 剪断接着力・・・・ポリカーボネート同志の剪断接着力、単位：Kg/cm<sup>2</sup>

## 【0051】表1中のディスク特性

耐衝撃性・・・・高さ2mからディスクをエポキシ床にディスク面が床に垂直になるように自然落下させたときの状態変化を観察。

耐冷熱サイクル・・・・-40℃×60分→80℃×60分、50サイクル

耐湿性・・・・・・80℃×85%RH ×2000時間

## 【0052】

【発明の効果】以上要するに、この発明に係るエアサン

ドイッチ構造の光ディスクは分子量が大きなオリゴマー乃至モノマーからなる光硬化性接着剤で基板或は保護板とスベーサーを接合するため、耐衝撃性に優れ、かつ情報記録層に対して悪影響のない信頼性の高いものとなる。

【0053】接着剤として光硬化性のものを使用するため、接着剤の硬化に加熱を必要とせず、極めて短時間に行なうことができる。

【0054】更に、オリゴマーとして主鎖にポリエーテル結合を有するウレタンアクリレートを使用するため、硬化した接着層は柔軟性に富み、ディスク基板に変形を与えない。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】エアサンドイッチ構造を有する光ディスクの一例を示す断面図

【図2】エアサンドイッチ構造を有する光ディスクの他の一例を示す断面図

(7)

特開平6-89462

11

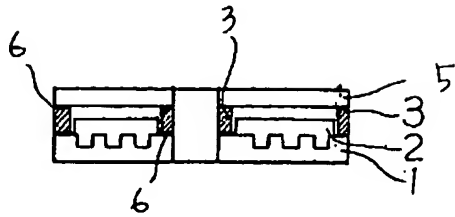
12

【符号の説明】

- 1 案内溝付きの透明基板
- 2 情報記録層
- 3 スペース

- 4 空隙部
- 5 透明保護板
- 6 接着剤

【図1】



【図2】

